

Spezifität des
kinetischen Isotopieeffektes bei der
Parawasserstoffumwandlung

von

JÜRGEN REISBERG

=
1961

Spezifität des kinetischen Isotopieeffektes
bei der Parawasserstoffumwandlung

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Jürgen Reisberg
aus
Berlin

1961



Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 11. 1961

Meiner lieben Frau



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. G.-M. Schwab

möchte ich hiermit herzlich danken für das interessante Thema, für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und für die wertvollen Anregungen in lehrreichen Diskussionen.

Inhalt

I. Einleitung	Seite	1
1.) Problemstellung		1
2.) Der kinetische Isotopieeffekt		2
3.) Die Molekülarten des Wasserstoffs		4
II. Experimentelles		7
Die Apparatur: Aufbau		7
Elektrischer Teil		8
Messung und Auswertung der Ergebnisse		8
Zur Bestimmung von k und zur Definition von α		11
Die Katalysatoren		12
III. Versuchsergebnisse		14
IV. Diskussion		16
1.) Allgemeiner Teil		16
2.) Die einzelnen Katalysatoren		18
V. Zusammenfassung		24
Literaturnachweis		25
Abbildungen		27

I. Einleitung

1.) Problemstellung

Die Parawasserstoffumwandlung und der Deuteriumaustausch wurden an verschiedenen Kontakten gemessen, einmal um den Mechanismus zu klären, zum anderen um den Isotopieeffekt zu messen. Umfangreiche Zusammenfassungen bekannter Ergebnisse sind in den Literaturnachweisen 1) bis 4) zu finden. Eine neuere Untersuchung des Deuteriumaustausches am Nickel, die von E. Killmann (Lit. 5) in diesem Institut durchgeführt wurde, ergab einen deutlichen Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten bei einander symmetrischen Zusammensetzungen des $\text{H}_2\text{-D}_2$ - Gemisches, also einen Isotopieeffekt. In einer früheren Arbeit (Lit. 6) wurde der kinetische Isotopieeffekt der p-H_2 - bzw. o-D_2 - Umwandlung am Nickel untersucht. Die experimentell gefundenen Ergebnisse stimmten nicht mit den Berechnungen nach der transition state - Theorie von J. Bigeleisen und M. Goeppert-Mayer (Lit. 7) überein. Im Experiment wurden kleinere Werte für den Isotopieeffekt gefunden als berechnet waren, während die Differenz der Aktivierungsenergien der beiden Umwandlungen und damit auch die Temperaturabhängigkeit des Isotopieeffektes größer war. Da auch in anderen Arbeiten über den Isotopieeffekt (Lit. 8, 9, 10), die in diesem Institut durchgeführt wurden, dieselbe Differenz der Aktivierungsenergien gefunden wurde, sollte in vorliegender Arbeit dieser Effekt an einfachen Reaktionen der p-H_2 - und o-D_2 -Umwandlung an verschiedenen Katalysatoren weiterverfolgt werden. Ist diese Erscheinung spe-

zifisch für die beiden Isotope des Wasserstoffs H und D, so müssen die Isotope an allen Kontakten ein gleiches Verhalten zeigen. Andererseits war denkbar, daß die oben erwähnte Übereinstimmung mit den Messungen von J. Kral und J. Vogl in der Differenz der Aktivierungsenergien zufällig war. In diesem Fall muß jeder Katalysator ein eigenes Verhalten zeigen.

2.) Der kinetische Isotopieeffekt

Unter dem kinetischen Isotopieeffekt versteht man die Erscheinung, daß die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion sich ändert, wenn ein Bindungspartner durch ein Isotop ersetzt wird. Für ein schwereres Isotop wird man bei einfacher Bindungsspaltung eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit feststellen. Der größte Isotopieeffekt ist bei Wasserstoff zu erwarten, da der relative Massenunterschied der Isotope Deuterium bzw. Tritium hier am größten ist. Man definiert als kinetischen Isotopieeffekt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k :

$$\alpha = \frac{k_H}{k_D}$$

Vergleicht man die p-o-H₂- mit der o-p-D₂-Umwandlung, so müßte hier der größtmögliche Effekt zu finden sein, da beide Bindungspartner durch Isotope ersetzt sind. Überdies ist diese Reaktion aus chemischer Sicht die einfachste der denkbaren. Der von Born und Weißkopf (Lit. 11) auf Grund des Tunneleffektes berechnete Isotopieeffekt, der sehr stark von der Masse abhängt, tritt nach Messungen von D. D. Eley und E. K. Rideal (Lit. 12) an Wolfram nicht auf.

Auch E. Cremer und M. Polanyi (Lit. 13) fanden bei der Hydrierung von Styrol $\alpha = 2,5$. Nach dem Tunneleffekt müßte man $\alpha = 10^6 - 10^8$ erwarten, wenn die Protonen bzw. Deuteronen durch die Energieschwelle schweben. Das ist offenbar nicht der Fall. J. Bigeleisen und M. Goeppert-Mayer (Lit. 7) haben in der Theorie des aktivierten Komplexes (transition state - Theorie) die Zustandssummen als Funktion der Schwingungsfrequenzen ausgedrückt. Die Translation und die Rotation sind bei Zimmertemperatur schon klassisch. Für eine monomolekulare Reaktion ergibt sich der nach nur einer Schwingung berechnete maximale Isotopieeffekt aus der vereinfachten Gleichung (Lit. 4, 14):

$$\alpha = \frac{\sinh h \nu_H / kT}{\sinh h \nu_D / kT} \approx e^{(E_H^0 - E_D^0) / kT}$$

ν_H bzw. ν_D sind die Frequenzen der H_2 - bzw. D_2 - Moleküle, h = Plancksches Wirkungsquantum, k = Boltzmannkonst.

E^0 = Nullpunktsenergie.

Für große T geht $\rightarrow 1,4$, d.i. die Wurzel aus dem Verhältnis der Massen von D und H . Für niedrige Temperaturen muß α ansteigen (Abb. 11). Aus dem Arrheniusdiagramm für die scheinbaren Aktivierungsenergien der Umwandlung von H_2 und D_2 läßt sich der Isotopieeffekt experimentell ermitteln, da $\log \alpha = \log k_H - \log k_D$ ist, und nach Arrhenius $\log k$ gegen $1/T$ die scheinbare Aktivierungsenergie ergibt. k bedeutet hier die Geschwindigkeitskonstante. Zur oben angeführten Gleichung für α ist noch zu sagen, daß die Annäherung durch die Exponentialfunktion für $T < 500^\circ C$ hinreichend genau ist.

3.) Die Molekülarten des Wasserstoffs

Die von der Quantenmechanik vorausgesagten zwei Molekülarten des Wasserstoffs wurden 1929 zum ersten Male getrennt (Lit. 1). Es handelt sich hier um zwei chemisch gleiche Stoffe, die sich nur in der Orientierung der Kernspins der beiden Atome im Molekül unterscheiden. Als Parawasserstoff ($p\text{-H}_2$) wird die Form bezeichnet, in der die Spins der Kerne antiparallel ($\uparrow\downarrow$) stehen, als Orthowasserstoff ($o\text{-H}_2$) die, in der sie parallel sind ($\uparrow\uparrow$). Die Kerne (Protonen) haben einen halbzahligen Spin, ihre Wellenfunktion muß antisymmetrisch sein. Bei $o\text{-H}_2$ wird deshalb über ungerade Rotationsquantenzahlen summiert (Lit. 15). Der niedrigste Zustand ist $l=1$. Bei $p\text{-H}_2$ wird über gerade Quantenzahlen summiert, der niedrigste Zustand ist hier $l=0$ (Lit. 16). Das statistische Gewicht der einzelnen Rotationszustände ist für $o\text{-H}_2$ gleich 3 und für $p\text{-H}_2$ gleich 1. $p\text{-H}_2$ ist bei niedriger Temperatur die stabilere Form (niedrigste Quantenzahl $l=0$), während sich für höhere Temperaturen auch die Möglichkeit zur Bildung von $o\text{-H}_2$ ergibt. Der Anteil an $p\text{-H}_2$ bzw. $o\text{-H}_2$ ist durch das Verhältnis der Zustandssummen Z gegeben:

$$\frac{p\text{-H}_2}{o\text{-H}_2} = \frac{Z_{\text{para}}}{3Z_{\text{ortho}}}$$

mit $Z = \sum (2l+1)e^{E/kT}$, $E = l(l+1)\frac{h^2}{2I}$.

l = Quantenzahl h = Plancksches Wirkungsquantum

E = Rot.-Energie I = Trägheitsmoment

k = Boltzmannkonstante

Der Faktor 3 ergibt sich aus dem statistischen Gewicht für o-H_2 . Zu summieren ist, wie schon erwähnt, für p-H_2 über ungerade l und für o-H_2 über gerade l . Das Gleichgewichtsgemisch bei hohen Temperaturen (n-H_2) besteht aus 25% p-H_2 und 75% o-H_2 . Die Änderung der Rotationsenergie für gerade und ungerade Quantenzahlen ist verschieden, und deshalb erhält man auch für die Rotationswärmen der beiden Modifikationen einen ungleichen Verlauf. Diese Erscheinung wird in empfindlichen Messungen der Wärmeleitfähigkeit ausgenutzt, um die p-H_2 - bzw. o-H_2 -Konzentration zu bestimmen.

Die Übergangswahrscheinlichkeit von p-H_2 zu o-H_2 wäre exakt 0, wenn nicht mit dem Kernspin ein magnetisches Moment verbunden wäre. Von Wigner wurde für den spontanen Übergang für eine Molekel die Wahrscheinlichkeit von ca. $10^{-10} \text{ sec}^{-1}$ ausgerechnet (Lit. 17). Dies entspricht nur einem Übergang einer Molekel in 300 Jahren. Für eine bimolekulare Reaktion ist die Halbwertszeit der Umwandlung natürlich wesentlich kleiner. Experimentell wurde eine Halbwertszeit von einigen Jahren gefunden. Hier ist außer dem Stoß noch die katalytische Wirkung der Gefäßwände zu beachten. In der Nähe paramagnetischer Zentren, d.h. inhomogener Magnetfelder in Moleküldimensionen, wird das Übergangsverbot aufgehoben. Bonhoeffer und Harteck (Lit. 18) entdeckten 1929 die starke Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung an Aktivkohle. Es zeigte sich, daß an Aktivkohle bei niedriger Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zuerst abnimmt und später wieder zunimmt. Man schloß daher, daß es sich um zwei

verschiedene Mechanismen handeln müsse, einen magnetischen bei tiefen und einen chemischen bei hohen Temperaturen. Für den chemischen Mechanismus, der über verschiedene Reaktionswege verlaufen kann und bei dem im Molekül die Bindung zumindest stark gelockert wird, hat man einen positiven Temperaturkoeffizienten der Umwandlung. Der Temperaturkoeffizient zeigt also an, welche Art der Umwandlung stattfindet. Dem chemischen Mechanismus muß man eine Aktivierungsenergie zuordnen, die aus der Arrheniusgleichung bestimmt werden kann. Wie man also sieht, wird sich immer ein der Temperatur entsprechendes Gleichgewicht einstellen.

Auch beim Deuterium, dem schweren Wasserstoff, wird man zwei Modifikationen des Moleküls finden, weil hier das Molekül ebenfalls aus zwei gleichen Atomen zusammengesetzt ist. Der Unterschied besteht nur darin, daß es sich um Kerne mit ganzzahligem Spin handelt (Proton + Neutron). Deuterium gehorcht demnach der Bose-Einstein- und nicht wie der Wasserstoff der Fermi-Dirac-Statistik. Die statistischen Gewichte sind 3 für $p\text{-D}_2$ und 6 für $o\text{-D}_2$. Das Gleichgewichtsgemisch bei hohen Temperaturen besteht aus 33,3% $p\text{-D}_2$ und 66,7% $o\text{-D}_2$.

II. Experimentelles

Die Apparatur

Der Aufbau der Apparatur ist aus der Zeichnung (Abb. 1) ersichtlich. Mit einer Vorpumpe (VP) und einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe wurde ausgepumpt. Der Meßkreis (M) bestand im wesentlichen aus dem Ofen mit Kontaktmasse (Ka), der Quecksilberumlaufpumpe (U) (Lit. 5) und den Zellen (MZ) zur Messung der Wärmeleitfähigkeit. In den Kolben (V) befand sich der Vorrat an H_2 und D_2 . Der Druck wurde am Manometer (Ma) abgelesen. Die Kühlfallen (K) waren mit Aktivkohle gefüllt. Das Gas wurde über Kühlfallen und einen Paladiumturm (Pd) von $400^\circ C$ in die Vorratsbehälter eingeleitet. H_2 wurde aus einer Stahlflasche mit Elektrolytwasserstoff entnommen und D_2 durch Elektrolyse (in Elektrolysezelle EZ) von 99,8%igem D_2O (bezogen von Karl Roth, Karlsruhe) mit Zusatz von getrocknetem Na_2SO_4 hergestellt. In Abb.2 ist der Bau des Reaktionsgefäßes skizziert. Im Ofen wurde das Gas von unten her erst durch eine Spirale geleitet, ehe es in den Reaktionsteil kam. Dort befand sich die Kontaktmasse auf einer Glasfritte. An dieser Stelle wurde die Temperatur mit einem NiCr-Konstantan-Element gemessen und über einen Fallbügelregler konstant gehalten. Die Konstruktion der Meßzellen ist in Abb.3 angegeben. Sie wurden nach den von A. Bäuml (Lit. 19) konstruierten Meßzellen gebaut und für diese Messungen entsprechend abgeändert. Der Heizdraht, ein 10μ starker Wollaston-Draht, war so in der Zelle aufgespannt, daß das Zellengehäuse selbst einen Pol

bildete. Der andere Pol war ein Draht, der durch eine Glasdurchführung (von Schott und Gen., Mainz) isoliert eingeführt wurde. Das innere Rohr bestand aus Messing. Nach dem Aufspannen des Wollaston-Drahtes wurde es an einem Flansch auf das äußere Kupferrohr aufgelötet. Die Rohre, die aus dem flüssigen Stickstoff zu den Schliffen führten, bestanden aus Neusilber, um die Schliffe vor zu starker Abkühlung zu bewahren.

Die Schaltung des elektrischen Teiles ersieht man aus Abb.4 . Die Meßzellen Mz_1 und Mz_2 bildeten zwei Widerstände (R_1 und R_2) einer Wheatstoneschen Brücke. Durch den Quecksilberschalter Q konnte der Strom von den Meßzellen auf den gleich großen Widerstand R_5 umgeschaltet und damit die Spannungsquelle U immer gleichmäßig belastet werden. R_6 wurde so eingestellt, daß das Amperemeter A 60mA anzeigte. R_7 diente als Schutzwiderstand für das Galvanometer G beim Abgleichen der Brücke und zur Regulierung der Empfindlichkeit. Es wurden nur Stöpsel- und Kurbelwiderstände verwendet, keine Schiebewiderstände. Wie später noch gezeigt wird, ist eine konstante Spannung eine wesentliche Voraussetzung für die Auswertung der Messungen. Als geeignet erwies sich eine alte Meßbatterie im Keller des Institutes.

Messung und Auswertung der Ergebnisse

Die Messungen wurden bei 50 Torr durchgeführt, da nach Lit.1 zwischen 40 und 60 Torr die Wärmeleitfähigkeit weitgehend druckunabhängig ist. Die Meßzellen hingen in flüssigem Stickstoff. Das bei Stickstofftemperatur (-196°C) an Aktivkohle erzeugte Gleichgewichtsgemisch wurde in den

Meßteil (Meßkreis und Vergleichszelle) eingelassen. Dies war der Zeitpunkt 0 der Messung. Aufgenommen wurde der Ausschlag des Nullinstrumentes als Funktion der Zeit. Die Änderung des Ausschlages war ein Maß für die Umsetzungsgeschwindigkeit. Die Wheatstonesche Brücke war symmetrisch und die Widerstandsänderung klein, so daß man den Ausschlag des Nullinstrumentes proportional der Änderung des Partialdruckes von $p\text{-H}_2$ bzw. $o\text{-D}_2$ annehmen durfte. Der Anfangsausschlag (Zeit $t=0$) ist nicht zu beobachten, da einmal am Kontakt sofort die Umsetzung beginnt und sich andererseits nach dem Einlassen des Gases erst ein stationärer Zustand einstellen muß. Dieser Zustand war, wie man am Ausschlag des Nullinstrumentes ablesen konnte, nach ca. 3min erreicht, und nach ca. 4min konnte eine Änderung des Ausschlages auf Grund der Reaktion beobachtet werden. Der Endausschlag A_0 , der zum Gleichgewichtsgemisch bei hohen Temperaturen ($n\text{-H}_2$) gehört, muß für die Auswertung der Messung bekannt sein. p' sei die Überschußkonzentration (-partialdruck) an $p\text{-H}_2$, gemessen an $n\text{-H}_2$. Für eine Reaktion 1. Ordnung, wie sie das Experiment ergab, gilt:

$$-\frac{dp'}{dt} = kp'$$

Nach dem oben Gesagten ist p' prop. $(A_0 - A)$, wenn A_0 der Endausschlag ($t=\infty$, $p'=0$) und A der Ausschlag zur Zeit t ist. Setzt man dies in die Gleichung ein und integriert, so erhält man:

$$\ln \frac{(A_0 - A)}{A_0} = -kt$$

Trägt man nun $\log (A_0 - A)$ gegen t auf, so erhält man aus diesen Geraden für jede Temperatur ein k . Aus der Gleichung ist ersichtlich, daß der Endausschlag A_0 fest sein muß, damit nicht der Meßfehler zu groß wird. Weil bei der Messung des Ausschlages die Brücke etwas verstimmt ist, hängt der Endausschlag noch wesentlich von der Konstanz der Spannungsquelle für die Brücke ab.

Zu Beginn der Messung wurde nach dem Einlassen des Gases der Strom von dem Widerstand R_5 (Abb.4) auf den Heizdraht der Meßzellen umgeschaltet. Um Übergangswiderstände durch Korrosion zu vermeiden, wurde hierzu ein Quecksilberumschalter verwendet. Zuletzt wurde das Nullinstrument eingeschaltet und die Brücke so abgeglichen, daß Anfangs- und Endausschlag auf beiden Seiten etwa gleichweit vom Nullpunkt entfernt waren. Bei Wasserstoff kommt man bei Stickstofftemperatur (77°K) auf eine Anreicherung von 25% $p\text{-H}_2$ gegenüber $n\text{-H}_2$, bei Deuterium beträgt sie dagegen nur 3,6% $o\text{-D}_2$. Aus diesem Grunde mußte zur Beobachtung der $o\text{-p-D}_2$ -Umwandlung ein empfindlicherer Galvanometereinsatz verwendet werden als beim Wasserstoff. Eine Umeichung der einen Empfindlichkeitsstufe auf die andere war aber nicht erforderlich. Die Umeichung hätte bedeutet, daß alle gemessenen Ausschläge mit einem Faktor hätten multipliziert werden müssen. Da aber der Logarithmus des Ausschlages aufgezeichnet wird und zur Berechnung von k die Differenz zweier Logarithmen gebildet wird, hebt sich dieser Faktor wieder heraus. Für den Gang der Auswertung möge man Abb.5 und 6 betrachten. In Abb.5 ist $\log (A_0 - A)$ aufgetragen gegen die Zeit t . $t=0$ bedeutet

Einlassen des Gases in den Meßteil. Man findet, daß von ca. 4min ab nach dem Einlassen die Meßpunkte auf einer Geraden liegen. Der Grund wurde schon angegeben (S. 9). Die Steigung der so gefundenen Geraden ergibt für die jeweilige Temperatur eine Geschwindigkeitskonstante k' , die bis auf den Faktor $4/3$ bei H_2 und 3 bei D_2 mit der gesuchten Geschwindigkeitskonstanten k übereinstimmt (s. weiter unten). Es wurde nicht $\log \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right)$, sondern nur $\log (A_0 - A)$ ausgerechnet, da $\log 1/A_0$ nur eine für k unwesentliche Parallelverschiebung der Geraden bedeutet. Aus den so ermittelten k -Werten wurden in der üblichen Weise die folgenden Arrheniusdiagramme (Abb.6-9) gezeichnet und daraus die Aktivierungsenergie der Reaktion bestimmt.

Zur Bestimmung von k und zur Definition von α

Nach dem oben gemachten Ansatz wird entsprechend der Messung k' aus der Überschußkonzentration p' bestimmt. Hierbei wird die Rückreaktion aber nicht beachtet. Mit dieser ergibt sich folgender Ansatz, wenn p und o die Konzentrationen an $p\text{-}H_2$ bzw. $o\text{-}H_2$ bedeuten:

$$-\frac{dp}{dt} = k_p p - k_o o$$

Aus dem Gleichgewicht $p/o = 1/3$ erhält man $k_o/k_p = 1/3$ und mit

$$p + o = 1$$

$$1) \quad -\frac{dp}{dt} = k_p p - \frac{k_p}{3}(1-p) = \frac{4}{3} k_p p - \frac{k_p}{3}$$

Die Gesamtkonzentration an $p\text{-}H_2$ setzt sich zusammen aus der Gleichgewichtskonzentration $\bar{p}$ und der Überschußkonzentration p' : $p = p' + \bar{p}$. Eingesetzt in 1):

$$-\frac{d(p' + \bar{p})}{dt} = \frac{4}{3} k_p (p' + \bar{p}) - \frac{1}{3} k_p$$

Daraus erhält man wegen $\frac{d\bar{p}}{dt} = 0$ und $\bar{p} = \frac{1}{4}$

$$2) \quad -\frac{dp'}{dt} = \frac{4}{3} k_p p'$$

Vergleicht man 2) mit dem Ansatz nach der Überschußkonzentration

$$3) \quad -\frac{dp'}{dt} = k'_H p', \quad \text{so ergibt sich}$$

$$4) \quad k'_H = \frac{4}{3} k_p ; \quad k_p = \frac{3}{4} k'_H .$$

Eine analoge Rechnung für Deuterium ergibt

$$5) \quad k'_D = 3 k_o ; \quad k_o = \frac{1}{3} k'_D .$$

Mit $k_p^H = k_H$ und $k_o^D = k_D$ erhält man für den Isotopieeffekt der Parawasserstoffumwandlung:

$$6) \quad \alpha = \frac{k_H}{k_D} = \frac{9 k'_H}{4 k'_D}$$

Die Faktoren $4/3$ bzw. 3 sind natürlich für die Bestimmung der Aktivierungsenergie unwesentlich.

Die Katalysatoren

Die Auswahl der Katalysatoren war von vornherein dadurch eingeschränkt, daß sie sich in der Wasserstoffatmosphäre nicht verändern durften. Es konnten also nur Stoffe verwendet werden, die vollständig reduzierbar sind, oder beständige Oxyde. Die Übergangselemente Pt, Pd, Os und Cu sowie Graphit genügten der ersten Forderung. Es wurde für den Pt-Kontakt Pt-Asbest (15%) von Merck, für den Pd-Kontakt Pd in 6%igen Raschigringen von Degussa verwendet. Osmium wurde als Pulver gekauft bei Schuchardt. Der zweiten

Forderung, als Oxyd beständig, genügten α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 und ThO_2 . Das verwendete α - Al_2O_3 entstand aus 1 Teil Diaspor und 5 Teilen Böhmit. Es handelt sich hier um sogenanntes "aktives" Aluminiumoxyd, da diese Mischung schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (420°C) in die stabile α -Phase übergeht ohne zu sintern. γ - Al_2O_3 wurde aus Bayerit, $\text{Al}(\text{OH})_3$, gewonnen. Das als Katalysator benützte MgO (p.A.) stammte von Merck, das ZrO_2 (reinst) von Schuchardt. ThO_2 entstand durch Zersetzung von Thoriumnitrat (Merck). Außerdem wurde noch $\text{ZnO} + 1/2 \text{ Mol\% Li}_2\text{O}$ untersucht. Das ZnO wurde bei 900°C mit Lithium dotiert und anschließend wieder in einer Kugelmühle zermahlen.

Soweit die Kontaktmasse nicht auf Träger vorlag (wie Cu, Pt, Pd), wurde Pulver in Tablettenform gepreßt, um zu verhindern, daß das Pulver beim Auspumpen oder Einlassen des Gases weggeweht wurde. Der Druck beim Pressen war gerade so groß, daß das Pulver zusammenhielt. Die Tabletten wurden wieder in kleinere Stücke zerbrochen und so auf die Fritte gelegt. Der mittlere Porenradius war von der Größenordnung der freien Weglänge der Wasserstoffmoleküle bei 50 Torr, so daß bei unseren Reaktionsgeschwindigkeiten von maximal 2,5 Torr/min keine Diffusionshemmung zu erwarten war. Dies wurde im Experiment bestätigt. Vor den Messungen mit H_2 wurden alle Kontakte bei einer Temperatur, die um 100° bis 150° höher lag als die höchste Meßtemperatur, mehrere Stunden (γ - Al_2O_3 jeweils einen Tag lang) evakuiert und reduziert. Vor den Messungen mit D_2 erfolgte dieselbe Behandlung mit Deuterium.

III. Versuchsergebnisse

Der Verlauf der einzelnen Reaktionen gehorcht, wie schon erwähnt, einem Ansatz erster Ordnung (Abb.5). Für die einzelnen Katalysatoren wurden folgende Aktivierungsenergien gefunden:

Tab. 1

	<u>q_H</u>	<u>q_D</u>	<u>$q_D - q_H$</u> (kcal/Mol)
Ni	16,5	23,4	6,9
Pt	9,3	10,0	0,7
Pd	20,1	20,1	- $k_H > k_D$; $T > 150$ (α - Pd)
Os	8,72	5,24	-3,48
ThO ₂	2,3	2,3	- $k_H > k_D$
Cu-Pulver	}	keine Konstanz der Aktivität	
Cu auf Träger (BTS)			
γ -Al ₂ O ₃			
α -Al ₂ O ₃		neg. Temp.-Koeffizient, paramagn. Umwandlung, $k_H > k_D$ keine Umwandlung	
MgO		keine Umwandlung	
Graphit		keine Umwandlung	
ZrO ₂		keine Umwandlung	
ZnO + 1Atom% Li		keine Umwandlung	

Fehler

Die gemessenen Aktivierungsenergien q waren mit einem Fehler von $\pm 10\%$ genau zu messen. Damit wird der Fehler von $\Delta q = q_D - q_H$ zum Teil fast so groß wie Δq selbst. Der Isotopieeffekt α ist weit größer als die Fehlergrenze.

Der Isotopieeffekt α liegt bei allen Katalysatoren zahlenmäßig unter dem errechneten Wert (Abb.11 und 13). Die

Temperaturabhängigkeit von α ist bei allen Kontakten verschieden. In Übereinstimmung mit anderen Arbeiten wurde für die Reaktion die erste Ordnung gefunden. P. Andreu (Lit. 20) fand in einer Strömungsapparatur für die Druckabhängigkeit die erste Ordnung, ebenso E. Killmann für den Deuteriumaustausch. Die früheren Untersuchungen am Nickel (Lit. 6) ergaben auch diese Ordnung. Ältere Messungen von G.-M. Schwab und A. Kaiser (Lit. 21) ergaben die Ordnung 0,8 und von E. Fajans (Lit. 22) 0,6-0,75. Für die homogene Gasreaktion stellte A. Farkas (Lit. 1, 17) die Ordnung $n = 3/2$ fest.

Fehlerquellen

In der Auswertung bildet man immer die Differenz des Ausschlages A zur Zeit t und des Endausschlages A_0 . Ein Fehler von A muß um so stärker ins Gewicht fallen, je geringer diese Differenz ist. Die periodischen Schwankungen des Ausschlages, hervorgerufen durch die Umlaufpumpe, machen sich daher gegen Ende der Messung stärker bemerkbar als am Anfang. Man findet auch, daß die Punkte am Anfang weniger streuen. Diese Streuung muß sich auch bei schnell verlaufenden Reaktionen höherer Temperaturen stärker auswirken als bei den langsamen niedrigerer Temperaturen. Dazu kommt noch, daß beim Logarithmieren durch die stärkere Steigung des Logarithmus bei kleinen Werten, d.h. eben gegen Ende der Reaktion, die Unsicherheit für diese ohnehin schon streuenden Werte erhöht wird. Die andere Fehlerquelle, die Unsicherheit des Endausschlages, konnte durch eine geeignete Spannungsquelle weitgehend beseitigt werden.

IV. Diskussion

1.) Allgemeiner Teil

In der oben erwähnten Behandlung des kinetischen Isotopieeffektes durch Bigeleisen und Goeppert-Mayer (Lit. 7) wurden die verschiedenen Schwingungsenergien bzw. Eigenfrequenzen der H_2 - und D_2 - Moleküle als Ursache für den Isotopieeffekt angesehen. Den Verlauf der nach der eingangs angeführten Gleichung (S. 3) für einen Freiheitsgrad berechneten Isotopieeffekt zeigt Abb.11 . Aus dem Energieverlauf längs der Reaktionskoordinaten von links nach rechts in Abb.15 könnte geschlossen werden, daß sich die Aktivierungsenergien für die p-o-Umwandlung höchstens um die Differenz der beiden Nullpunktsenergien unterscheiden, d.h. um höchstens 1,8kcal/Mol. Diese Überlegungen enthalten aber noch zwei Voraussetzungen, die im Experiment nicht völlig zu verwirklichen sind oder sich sogar gegenseitig ausschließen. In der transition state - Theorie wird angenommen, daß die Zahl der Moleküle im Übergangskomplex im Gleichgewicht steht mit den Ausgangsstoffen und daß die Bindung im Übergangskomplex schwach ist gegen die Bindung im Molekül. Mit der kleiner werdenden Kraftkonstanten wird auch die Differenz der Nullpunktsenergien der Bindung im aktivierten Komplex klein. Damit wird die Energiedifferenz zwischen Molekül und aktiviertem Komplex bestimmend für die Reaktion. Für Deuterium mit der geringeren Nullpunktsenergie muß daher die größere Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Die erste Voraussetzung, die sich nicht

voll verwirklichen läßt, ist die Annahme, daß im Übergangskomplex die Bindung ganz gelockert ist. Dies ist sicher nur ein idealisierter Grenzfall. Zweitens wird dabei nicht beachtet, daß in der heterogenen Katalyse der aktivierte Komplex an der Oberfläche eines Kontaktes hängt. Außer der eigentlichen Reaktion gibt es die Schritte der Adsorption und Desorption. Da hierbei noch die Adsorptions- bzw. Chemisorptionswärmen auftreten, kann man nur etwas modifizierte Ergebnisse erwarten. Aus dem ersten Grunde wird man nicht den berechneten maximalen Isotopieeffekt finden und aus dem zweiten Grunde wird man wie bei allen katalysierten Reaktionen eine scheinbare Aktivierungsenergie messen, die nicht nur den Unterschied der Nullpunktsenergien wiedergibt.

Aus der Tabelle 1 und den Arrheniusdiagrammen (Abb.6-9) ist zu ersehen, daß an den verwendeten Kontakten H_2 und D_2 ein Verhalten zeigen, das durch die genannten Vorgänge erklärt werden kann. Die Diffusion kann in keinem Fall als Ursache der Abweichung von den erwarteten Ergebnissen angesehen werden. Ziemens und Wheeler (Lit. 23, 24) haben gezeigt, daß man bei höheren Temperaturen, also in einem Gebiet, in dem die Reaktion stark durch Diffusion gehemmt ist, eine Aktivierungsenergie findet, die halb so groß ist wie bei geschwindigkeitsbestimmender Reaktion. Im Experiment würde man mit steigender Temperatur und steigender Reaktionsgeschwindigkeit einen Temperaturbereich finden, in dem die Diffusion immer stärker geschwindigkeitsbestimmend wird und einen deutlichen Übergang bewirkt. Bei diesen

Messungen befand man sich im Gebiet geschwindigkeitsbestimmender Reaktion, da bei niedrigen Temperaturen die Reaktion gerade begann und die Gerade der Aktivierungsenergie keinen Knick zeigte.

2.) Die einzelnen Katalysatoren

Nickel. Die Ergebnisse wurden in einer früheren Arbeit besprochen. Sie werden hier nur mit zur Diskussion herangezogen, weil sich daraus die Problemstellung für diese Untersuchungen ergab und weil sie zur Übersicht beitragen. Beim Nickel deuteten die Ergebnisse darauf hin, daß nicht nur die Bindung im Molekül zum Isotopieeffekt beiträgt, sondern daß noch weitere Freiheitsgrade der Adsorptionsschicht berücksichtigt werden müssen.

Platin. Wie bei Nickel reichte auch Platin in Blech- und Drahtform die Aktivität nicht aus, um einen meßbaren Umsatz zu erreichen. 15%iger Pt-Asbest hatte die nötige Oberfläche. Es ergab sich das gleiche Bild wie beim Nickel, nur waren die Aktivierungsenergien q_H und q_D , die Differenz $\Delta q = q_H - q_D$, der Isotopieeffekt α und die Temperaturabhängigkeit von α geringer als beim Nickel. Hier kann man also den Isotopieeffekt ohne weitere Beiträge von der Bindung im Molekül her verstehen.

Palladium. Als Kontakt wurden kleine Stücke eines palladiumhaltigen (6%) Raschigringes verwendet. Das Kontaktmaterial erwies sich als hochaktiv für die Wasserstoffumwandlung. Die Aktivierungsenergie wurde oberhalb 150°C gemessen, da bei etwa 130°C eine plötzliche starke Abnahme der Aktivität auftrat. Obwohl hier nur bei 50 Torr gearbeitet

wurde, wurde diese Erscheinung in demselben Temperaturgebiet beobachtet, in dem Sieverts und Danz (Lit. 25) bei 740 Torr eine starke Abnahme der Konzentration des Wasserstoffs in Palladium gemessen haben. Beim Deuterium, das in Pd eine geringere Löslichkeit hat als Wasserstoff, findet man diesen starken Abfall der Konzentration von D in Pd schon bei niedrigeren Temperaturen. Aus diesen Gründen reichte der zur Verfügung stehende Temperaturbereich unterhalb der beschriebenen Phasenumwandlung des Systems Palladium-Wasserstoff zum α -Pd nicht aus, um die Aktivierungsenergien von H_2 und D_2 zu bestimmen. Oberhalb $150^\circ C$ wurde ein temperaturunabhängiger Isotopieeffekt und für H_2 und D_2 dieselbe Aktivierungsenergie gefunden. In Lit. 3 sind Messungen von A. und L. Farkas, C. Wagner und K. Hauffe angeführt, die folgern lassen, daß die Umwandlung am Pd über freie Atome verläuft und daß es sich hier um eine Kettenreaktion handelt. Nimmt man an, daß die D_2 -Umwandlung nach demselben Mechanismus verläuft wie die H_2 -Umwandlung, dann läßt sich aus der unterschiedlichen Löslichkeit die geringere Geschwindigkeit beim Deuterium bei gleicher Aktivierungsenergie verstehen.

Osmium. Ganz anders verhält sich Os. Als Katalysator wurde Os-Pulver verwendet. Man fand das etwas überraschende Ergebnis, daß für H_2 eine größere Aktivierungsenergie nötig ist als für D_2 . Beide Geraden des Arrheniusdiagramms schneiden sich im Meßbereich, so daß der Übergang vom normalen zum inversen Isotopieeffekt beobachtet wurde. Diese Erscheinung kann man mit einem vorgelagerten Gleichgewicht erklä-

ren. Der Arrhenius'sche Zwischenkörper ist dann hier der am Osmium adsorbierte Wasserstoff, wobei aber diesmal H bei tiefen Temperaturen schlechter adsorbiert wird als D.

Kupfer. Beim Kupfer, ebenfalls einem leicht zu reduzieren-
den Übergangsmetall, konnte kein Zustand konstanter Aktivität erreicht werden. Cu-Pulver und Cu auf Träger (BTS-Kontakt) zeigten ein starkes Schwinden der Aktivität. Durch Oxydation und vorsichtige Reduktion konnte vorübergehend wieder eine größere Aktivität erreicht werden. Es handelte sich demnach um Sinterung.

Graphit-Pulver zeigte keine katalytische Aktivität.

α - Al_2O_3 wirkte nicht katalytisch auf die Umwandlung.

γ - Al_2O_3 . Der Temperaturkoeffizient der Umwandlung ist negativ. Die Umwandlungsgeschwindigkeit änderte sich bei einer Temperatursteigerung um 200° nur etwa um den Faktor 2. Der Isotopieeffekt änderte sich deshalb auch nur wenig und stieg von $\alpha = 4$ bei 20°C auf $\alpha = 5,5$ bei 200°C . Es handelte sich hier also um den paramagnetischen Mechanismus. In Abb.10 ist deshalb gemäß der Wignerschen Beziehung k gegen $1/T$ aufgetragen. Da in diesem Diagramm auch die Fehlerbreite geringer ist als in einem Arrheniusdiagramm mit $\log k$ gegen $1/T$, hat man außer dem negativen Temperaturkoeffizienten eine weitere Bestätigung der Annahme der paramagnetischen Umwandlung. In diesem Institut führten A. Beer und J. Foitzick (Lit. 26) Leitfähigkeitsmessungen an Aluminiumoxyden durch. An γ - Al_2O_3 fanden sie eine p-Leitung, die über 1400°C irreversibel zurückging. Sie erklärten diesen Effekt als Leitung in der Oberfläche, verursacht durch chemisorbierten Sauerstoff. Die p-Leitung in Verbindung mit

adsorbiertem Sauerstoff läßt gegebenenfalls auf ungepaarte Elektronen schließen. Daraus läßt sich dann auch ein Oberflächenparamagnetismus des an sich diamagnetischen γ - Al_2O_3 erklären. Y. L. Sandler (Lit. 27) fand an anderen diamagnetischen Stoffen (TiO_2 , BaSO_4) Oberflächenparamagnetismus und eine magnetische Parawasserstoffumwandlung. Nach Wigner wäre bei der magnetischen Umwandlung ein Isotopieeffekt $\alpha = 16$ zu erwarten, da die Übergangswahrscheinlichkeit proportional $\mu_{\text{H,D}}^2$ und $\mu_{\text{H}} = 4\mu_{\text{D}}$ ist ($\mu_{\text{H,D}}$ = magn. Moment der H_2 bzw. D_2 -Moleküle). Der beobachtete kleinere Isotopieeffekt $\alpha = 4$ bis 5,5 ist auf die längere Verweilzeit an der Oberfläche infolge der Adsorption zurückzuführen. Man vergleiche auch die Parawasserstoffumwandlung an festem Sauerstoff (Lit. 3).

ThO_2 . Thoriumoxyd zeigte eine große Aktivität. Es wurde aus Thoriumnitrat durch Zersetzung gewonnen. Bei Zimmertemperatur konnte kein Umsatz festgestellt werden, bei 50°C war ein merklicher Umsatz zu sehen und über 100°C erreichte der Katalysator einen Zustand konstanter Aktivität, so daß man bei weiterer Temperaturerhöhung die Steigerung des Umsatzes durch ein Arrheniusdiagramm wiedergeben konnte. Beide Reaktionen, die Wasserstoff- und die Deuterium-Umwandlung, ergaben dieselbe Aktivierungsenergie mit einem temperaturabhängigen Isotopieeffekt in einem Temperaturintervall von 130° . Das Anspringen der Reaktion unter 100°C läßt sich aus der Energieschwelle der Chemisorption erklären, die erst bei höheren Temperaturen überwunden werden kann.

MgO, ZrO₂ und ZnO + 1/2 Molprozent Li₂O wirkten nicht als Katalysatoren. Da im ZnO ein Überschuß an Zn-Atomen ist und ZnO also möglicherweise durch H₂ und D₂ unterschiedlich dotiert wird, wurde mit Li vordotiert. Wasserstoff tritt Kontakten gegenüber als Elektronendonator auf, das Lithium wirkt im ZnO als Akzeptor. Ein mit Li dotiertes ZnO müßte ein besserer Katalysator sein als reines ZnO. Dem wirkt unter Umständen die starke Sinterung entgegen, die bei ZnO gerade durch Zusatz von Lithium eintritt. Ein anschließendes Zermahlen in einer Kugelmühle kann die Größe der Oberfläche vor dem Sintern nicht wieder herstellen. Zinkoxyd wurde untersucht, weil Thoriumoxyd ein guter Katalysator war und beide als gute Dehydrierungskontakte bekannt sind.

L. Pauling (Lit. 28 - 31) nahm für die Bindung im Metall eine Hybridisierung von s-, p- und d-Elektronen an. Aus magnetischen Messungen wurde abgeschätzt, in welchem Maße die Elektronen der d-Bänder an der metallischen Bindung beteiligt sind. Der Anteil der d-Elektronen an allen Bindungselektronen wird "Prozent d-Charakter" genannt. Als Folge der Hybridisierung können ungepaarte d-Elektronen entstehen, die den Paramagnetismus verursachen. Man nimmt nun im allgemeinen an, daß mit zunehmendem d-Charakter auch die Zahl der d-Elektronen zunimmt, die ungepaart bleiben. Je mehr Elektronenfehlstellen im d-Band sind, desto fester sollte die Bindung eines adsorbierten Stoffes sein und desto größer sollte die katalytische Wirksamkeit eines Metalles bei einer Donatorreaktion sein. Mit steigendem d-Charakter sollte also die Aktivierungsenergie bei einer

Donatorreaktion geringer werden, wenn man aus dem d-Charakter rückwärts auf die Zahl der ungepaarten Elektronen schließen darf. In Abb.14a ist die Aktivierungsenergie q und in Abb.14b $\Delta q = q_D - q_H$ gegen den d-Charakter aufgetragen. Entsprechend der oben gemachten Annahme ist mit steigendem d-Charakter eine Abnahme der Aktivierungsenergie festzustellen. Nur Pd fällt in Abb.14a aus der Reihe. Man nimmt für Pd dieselbe Elektronenverteilung an wie beim Ni, nur treten an Stelle der 4s- und 3d-Bänder beim Ni beim Pd die 5s- und 4d-Bänder (Lit. 33). Entsprechend den NiCu-Legierungen wird im System Pd-H das 4d-Band mit steigender Konzentration an H aufgefüllt, da der gelöste Wasserstoff teilweise in Protonen und Elektronen dissoziiert (Lit. 33, 34). Es ist daher zu erwarten, daß der d-Charakter des reinen Pd hier nicht eindeutig auf die Besetzung des d-Bandes schließen läßt. Da bei der Reaktion nach Wagner, Hauffe und Farkas auch gelöster Wasserstoff beteiligt ist (s.S. 19), muß wegen der exothermen Lösung des Wasserstoffs in Pd noch die Lösungswärme auftreten, die sich von der Aktivierungsenergie subtrahiert. C. Kemball (Lit. 30, 32) hat die Deuterierung von Ammoniak ($\text{NH}_3 + \text{D}_2$) gemessen. Auch hier befindet sich Pd in H_2 - bzw. D_2 -Atmosphäre. Die relative Lage der Punkte für Ni, Pt und Pd stimmt in dem Diagramm (Abb.16) Aktivierungsenergie/d-Charakter mit der in Abb.14a bei der Parawasserstoffumwandlung überein.

V. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der kinetische Isotopieeffekt der $p\text{-H}_2$ - bzw. $o\text{-D}_2$ -Umwandlung an verschiedenen Übergangsmetallen und Oxyden bei 50 Torr gemessen. Der Isotopieeffekt stimmt zahlenmäßig nicht mit dem nach der transition state - Theorie von J. Bigeleisen und M. Goeppert-Mayer berechneten überein. Die Abweichung von dem theoretischen Wert wurde durch die in der Theorie nicht berücksichtigten Schritte der Adsorption und Desorption bzw. Lösung erklärt. Bei den Übergangselementen Ni, Pd, Pt und Os kann ein Gang der Aktivierungsenergien q_H und q_D und der Differenz q mit dem von L. Pauling abgeschätzten d-Charakter der Metallbindung festgestellt werden. Pd bildet hier eine Ausnahme, was auf die Lösung des Wasserstoffs in Pd zurückzuführen ist. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigte durch oberflächlich gebundenen Sauerstoff paramagnetische Umwandlung. Der Isotopieeffekt war auch hier viel kleiner als nach den magnetischen Momenten der Wasserstoffisotopen erwartet würde. Für alle Katalysatoren wurde die erste Ordnung für die Umwandlung gefunden.

Literaturnachweis

- (1) E.Cremer, Hdb.d.Katalyse Bd.I, 325ff. (Springer-Verlag Wien 1941)
- (2) G.-M.Schwab, H.Noller, J.Block, Hdb.d.Katalyse Bd.V, 234 (Springer-Verlag Wien 1957)
- (3) E.Cremer, Hdb.d.Katalyse Bd.IV, 1ff. (Springer-Verlag Wien 1943)
- (4) K.B.Wiberg, Chem. Rev. 55, 713 (1955)
- (5) E.Killmann, Dissertation Univ. München 1959 und G.-M.Schwab, E.Killmann, Z. phys. Chemie NF 24, 119 (1960)
- (6) J.Reisberg, Dipl.-Arbeit Univ. München 1960
- (7) J.Bigeleisen, M.Goeppert-Mayer, J. Chem. Phys. 15, 261 (1947)
- (8) J.Vogl, Dipl.-Arbeit Univ. München 1958
- (9) J.Vogl, Dissertation Univ. München 1959
- (10) J.Kral, Dissertation Univ. München 1959
- (11) Born, Weißkopf, Z. phys. Chemie B12, 206, 478 (1931)
- (12) D.D.Eley, E.K.Rideal, Proc. Roy. Soc. A178, 429 (1941)
- (13) E.Cremer, M.Polanyi, Z. phys. Chemie B19, 443 (1932)
- (14) H.Zollinger, Ang. Chemie 70, 204 (1958)
- (15) A.Münster, Stat. Mechanik, 309ff. (Springer 1956)
- (16) Blochinzew, Grundlagen d. Quantenmechanik, 481 (1958)
- (17) A.Farkas, Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Water
- (18) Bonhoeffer, Harteck, Naturw. 17, 182 (1929)
- (19) A.Bäumel, Dissertation Univ. München 1956

- (20) P.Andreu, Dissertation Univ. Sevilla 1959
- (21) A.Kaiser, Dissertation Univ. München 1958
- (22) E.Fajans, Z. phys. Chemie B28, 239 (1935)
- (23) K.E.Ziemens, Hdb.d.Katalyse Bd.IV, 257 (Springer-Verlag Wien 1943)
- (24) A.Wheeler, Adv. Catalysis Vol.III, 249 (1951)
- (25) D.P.Smith, Hydrogen in Metals (Uni. Chicago Press, Ill. 1948)
- (26) A.Beer, J.Foitzick, mündl. Mitteilung
- (27) Y.L.Sandler, J.Phys. Chem. 58, 54, 58 (1954)
- (28) L.Pauling, Phys. Rev. 54, 899 (1938)
- (29) L.Pauling, Proc. Roy. Soc. A196, 343 (1949)
- (30) Baker, Jenkins, Adv. Catalysis Vol.VII (1955)
- (31) W.Hume-Rothery, Atomic Theory, 297 (London, The Institute of Metals 1952)
- (32) C.Kemball, Proc. Roy. Soc. A124, 413 (1952)
- (33) C.Kittel, Intr. to Solid State Physics, 334 (New York 1956)
- (34) R.E.Nordberg, Phys. Rev. 86, 745 (1952)

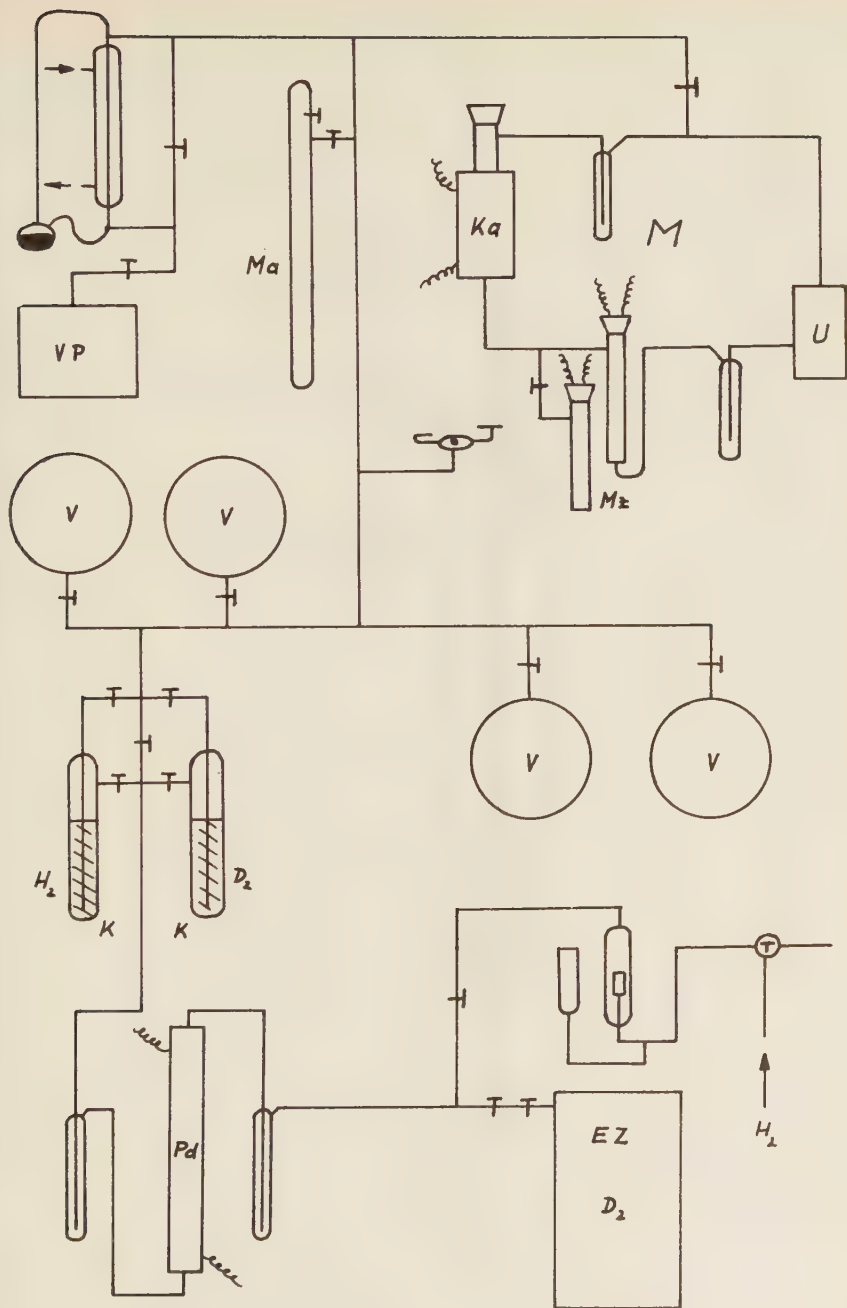


Abb. 1

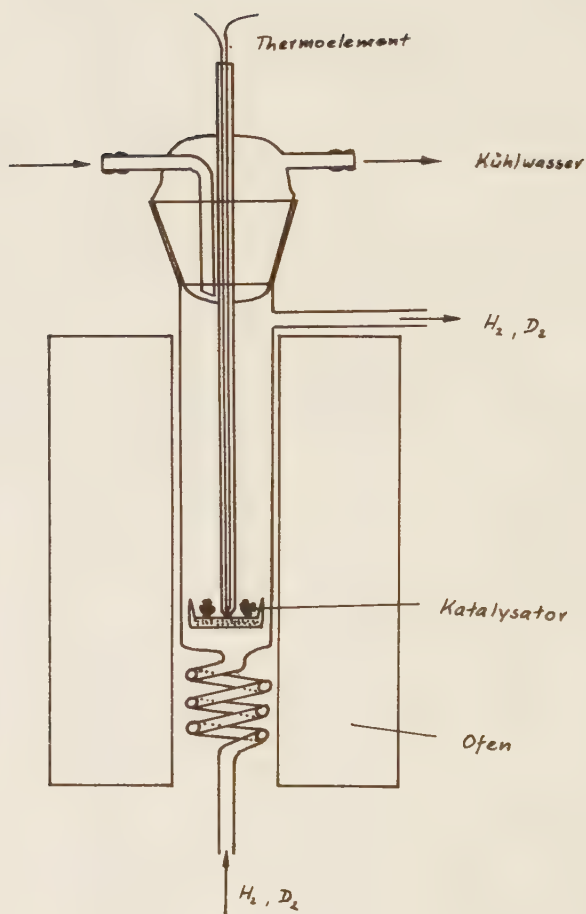


Abb. 2

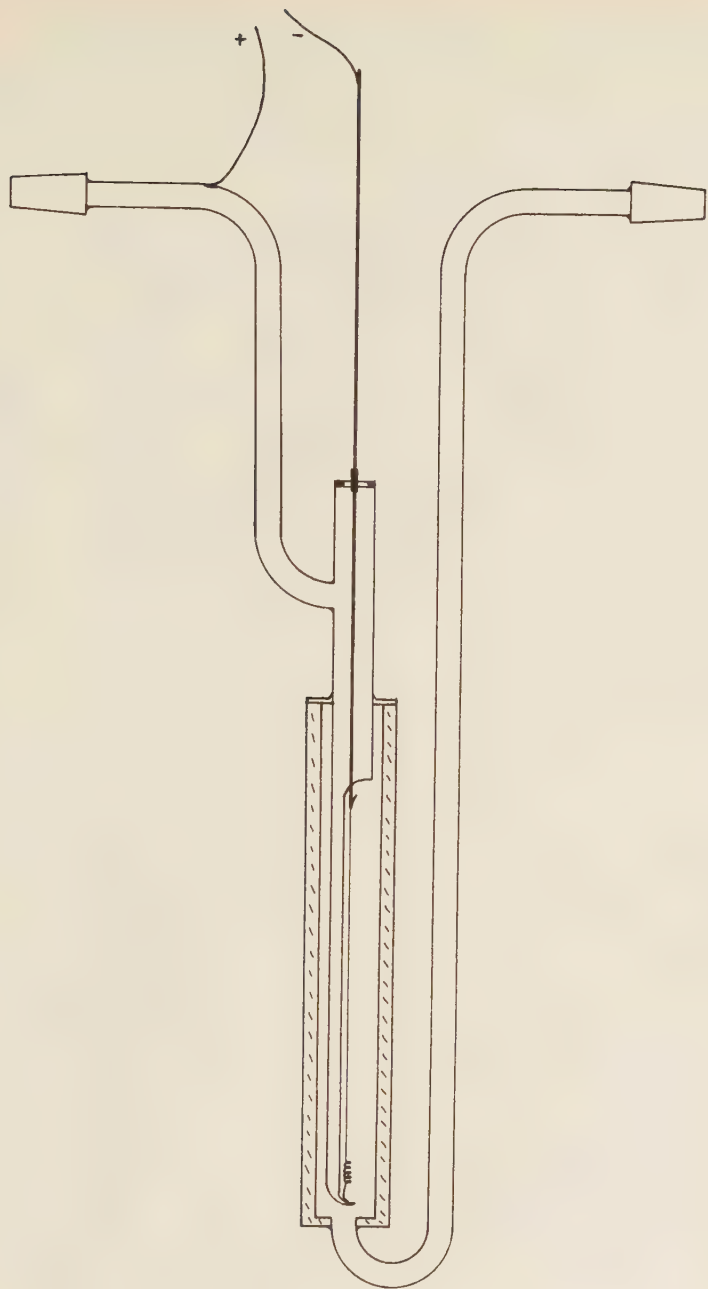
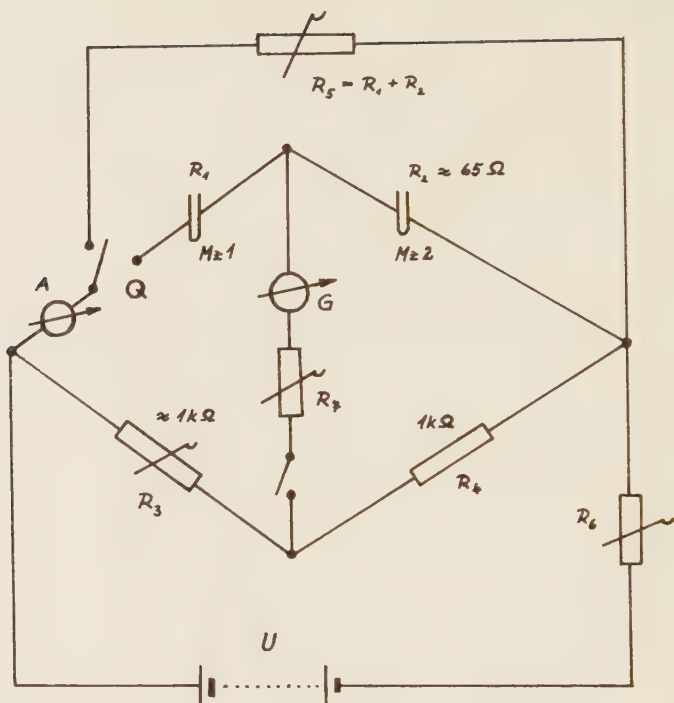


Abb. 3



R_1	} Widerstände der Brücke	A	mA - Meter
R_2		Q	Quecksilber- umschalter
R_3		G	Spiegelgalvanometer
R_4		U	Spannungsquelle
R_5	Kurbelwiderstand		
R_6	Parallelwiderstand zu R_1 und R_2		
R_7	Vorwiderstand zur Heizstromregulierung		
	Schutzwiderstand		

Abb. 4

p-OH₂ an Osmium

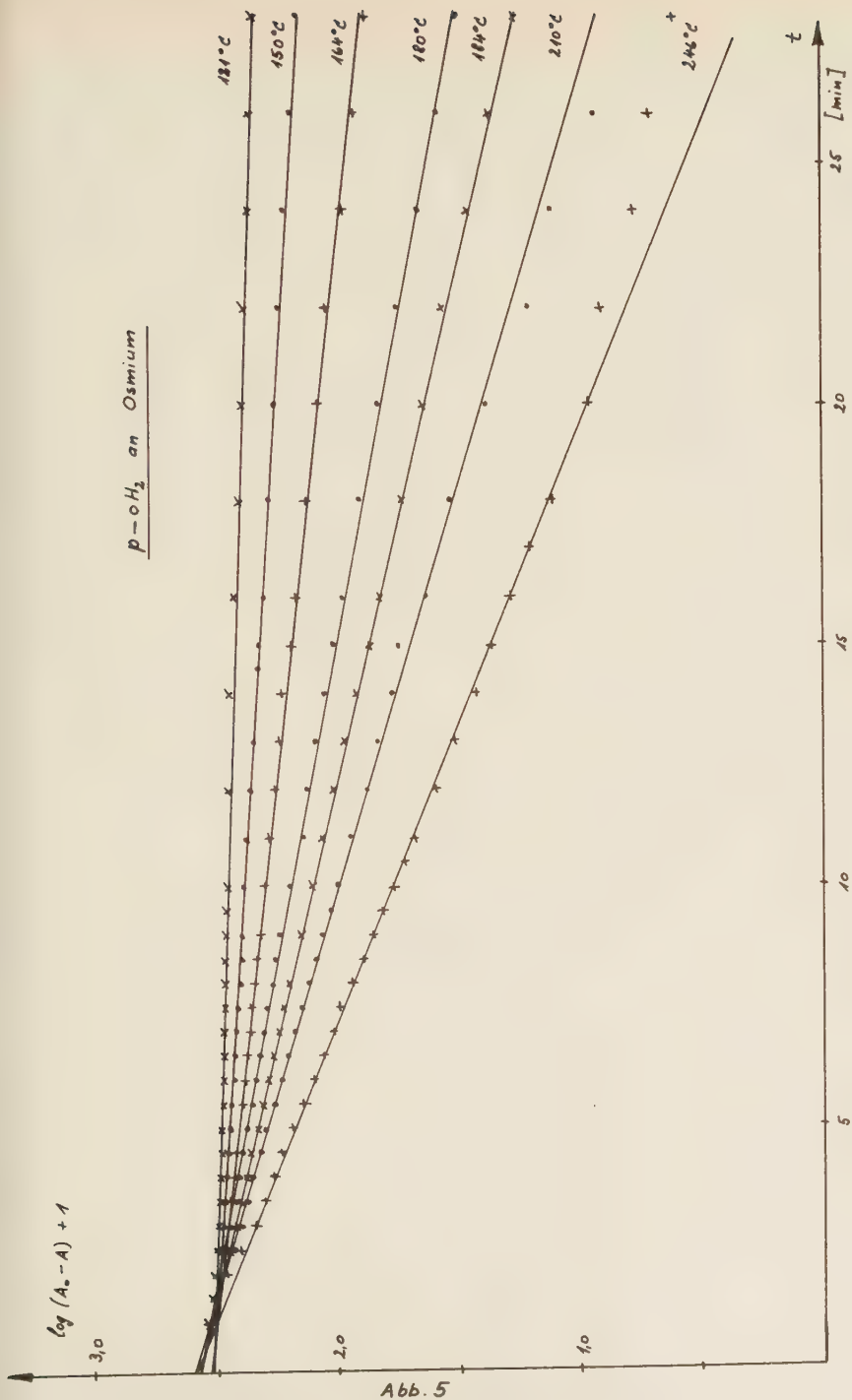


Abb. 5

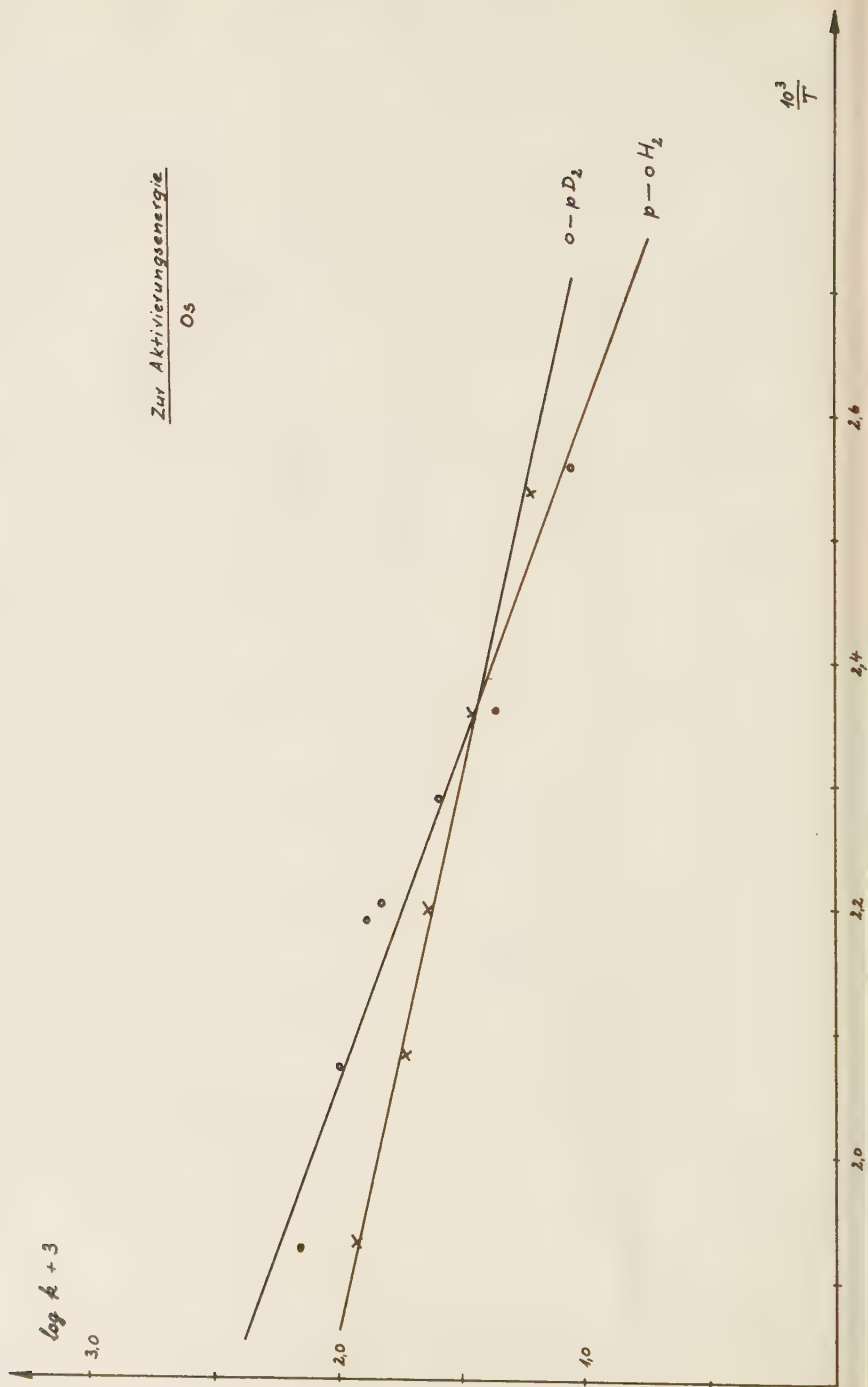


Abb. 6

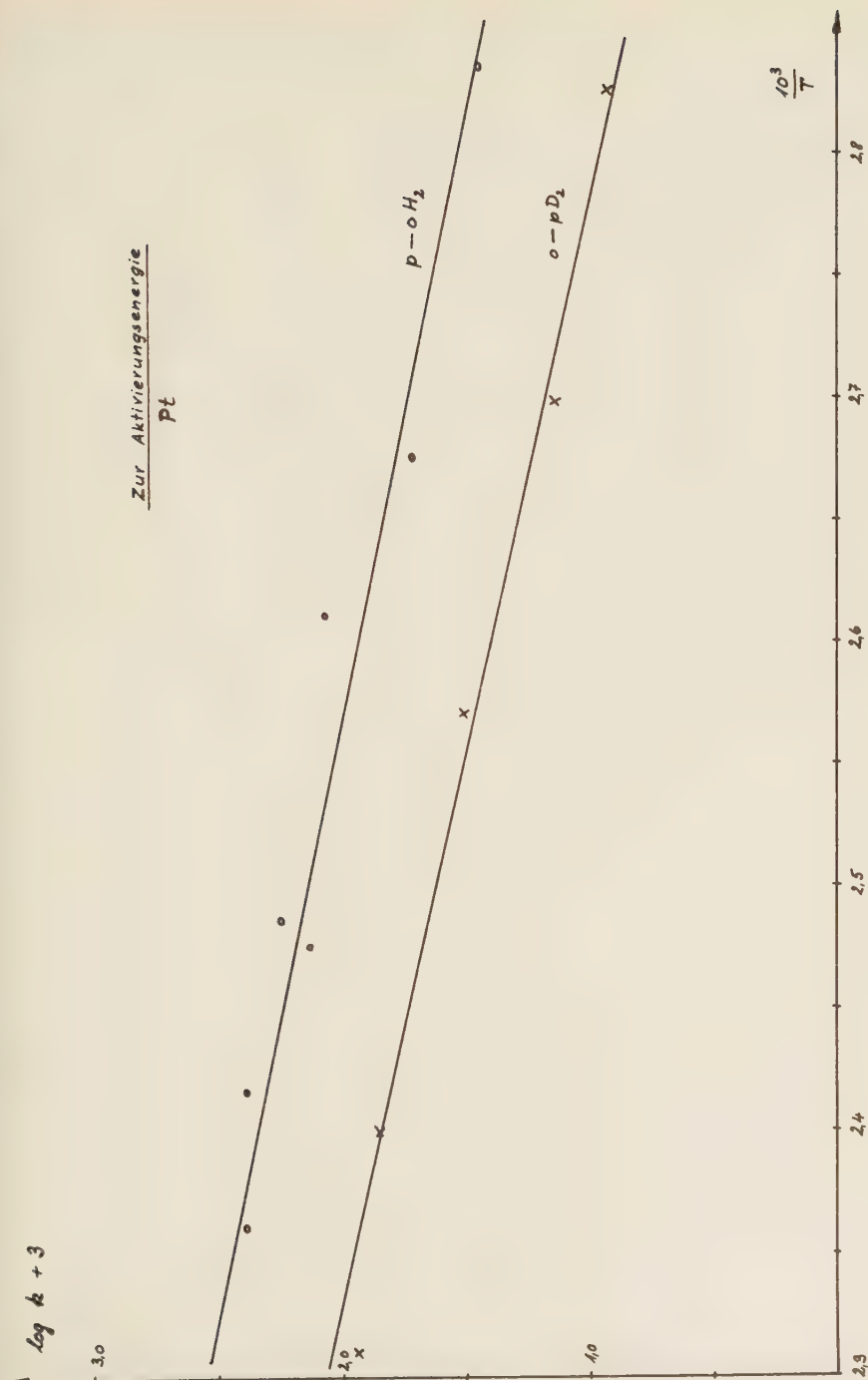
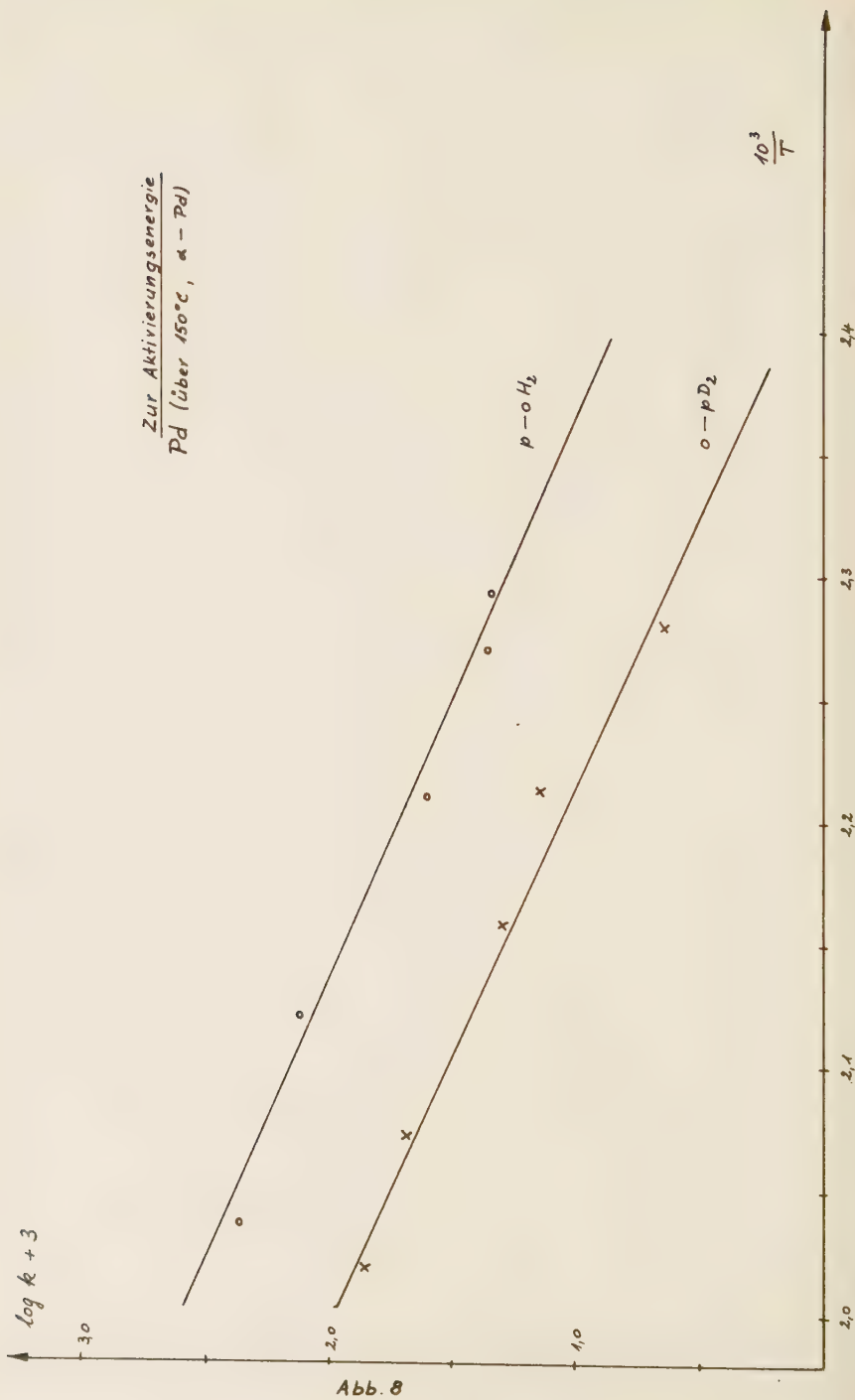


Abb. 7

Zur Aktivierungsenergie
Pd (über 150°C, α -Pd)



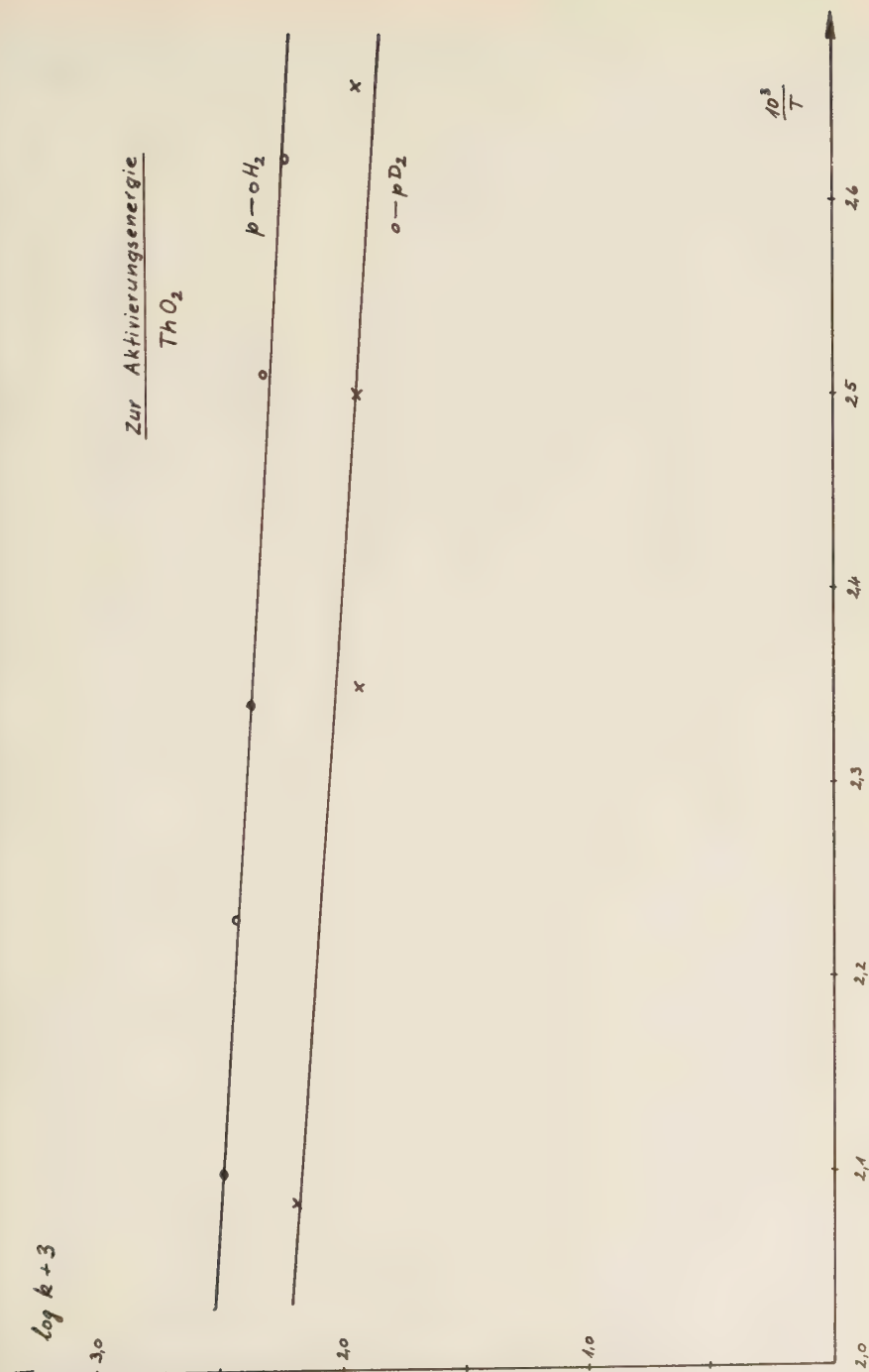


Abb. 9

Zur Umwandlung an γ - Al_2O_3



Abb. 10

Maximaler Isotopieffekt

nach J. Bigeleisen u. M. Goeppert-Mayer

1 Freiheitsgrad

$$\alpha = \frac{\gamma_{\text{im}} \frac{h\nu}{kT}}{\gamma_{\text{um}} \frac{h\nu}{kT}}$$

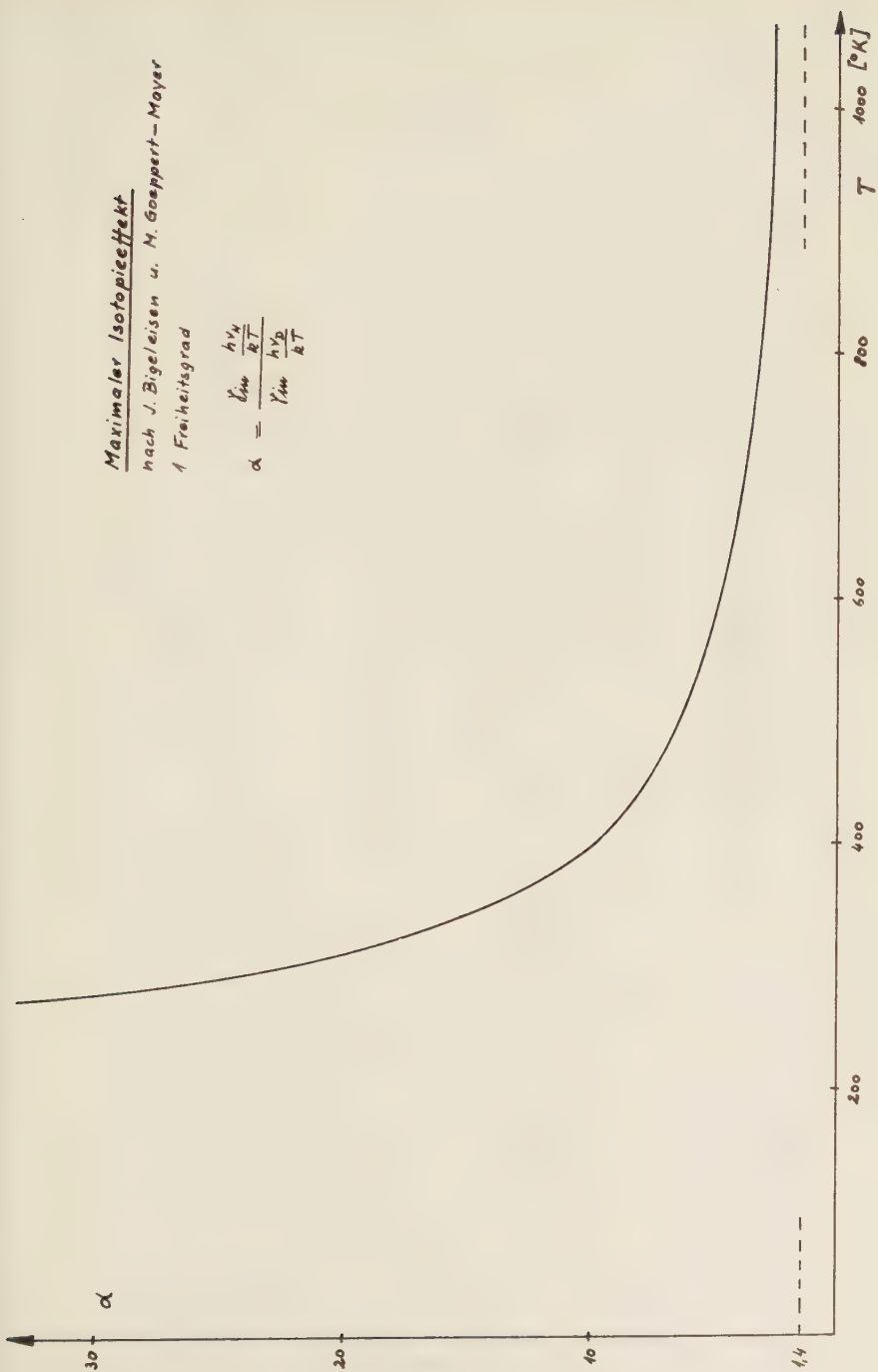
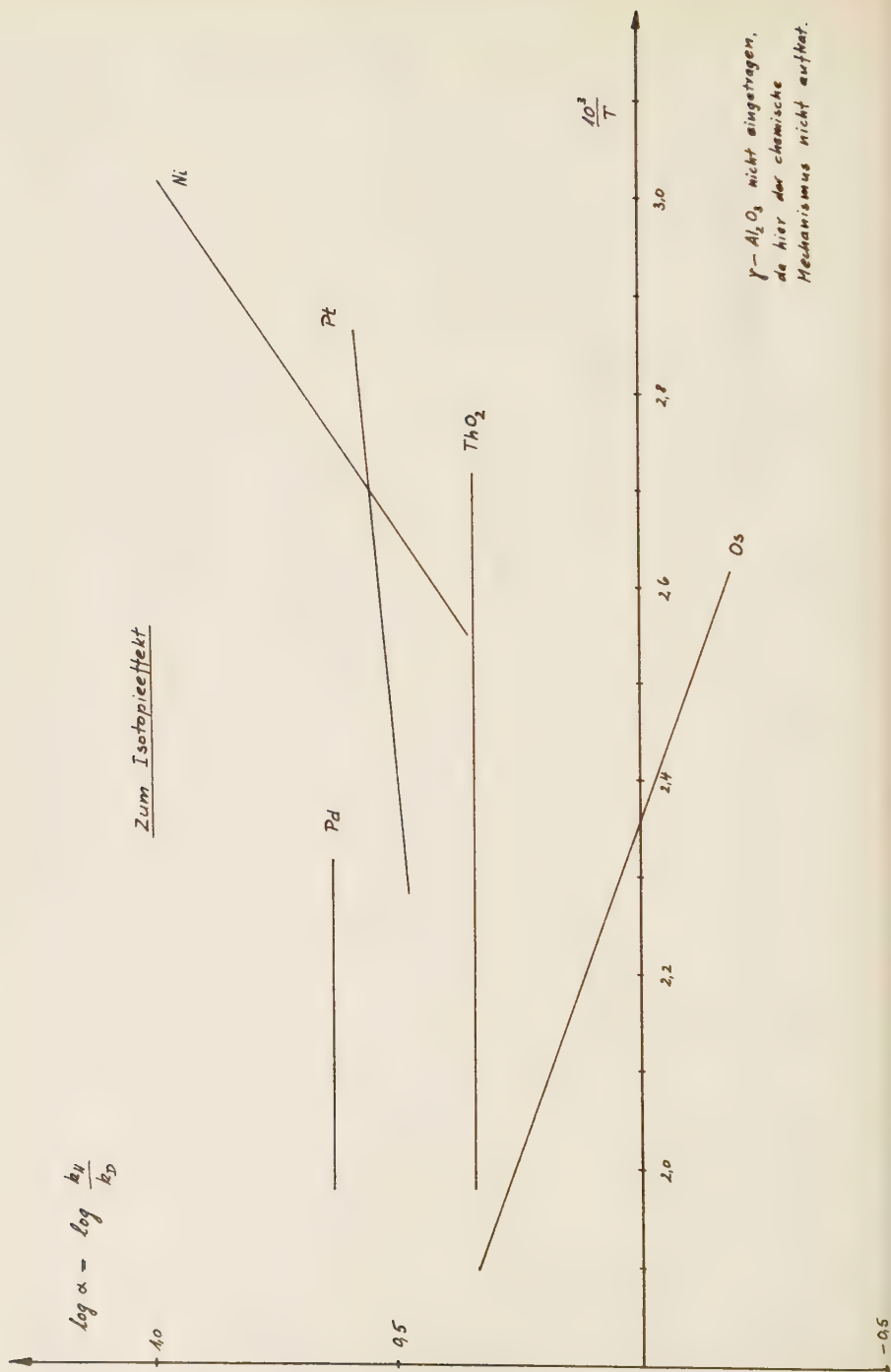


Abb. 11



Zum Isotopieeffekt

γ - Al_2O_3 nicht eingetragen,
da hier der chemische
Mechanismus nicht auftrat.

Abb. 12

Zum Isotopieeffekt

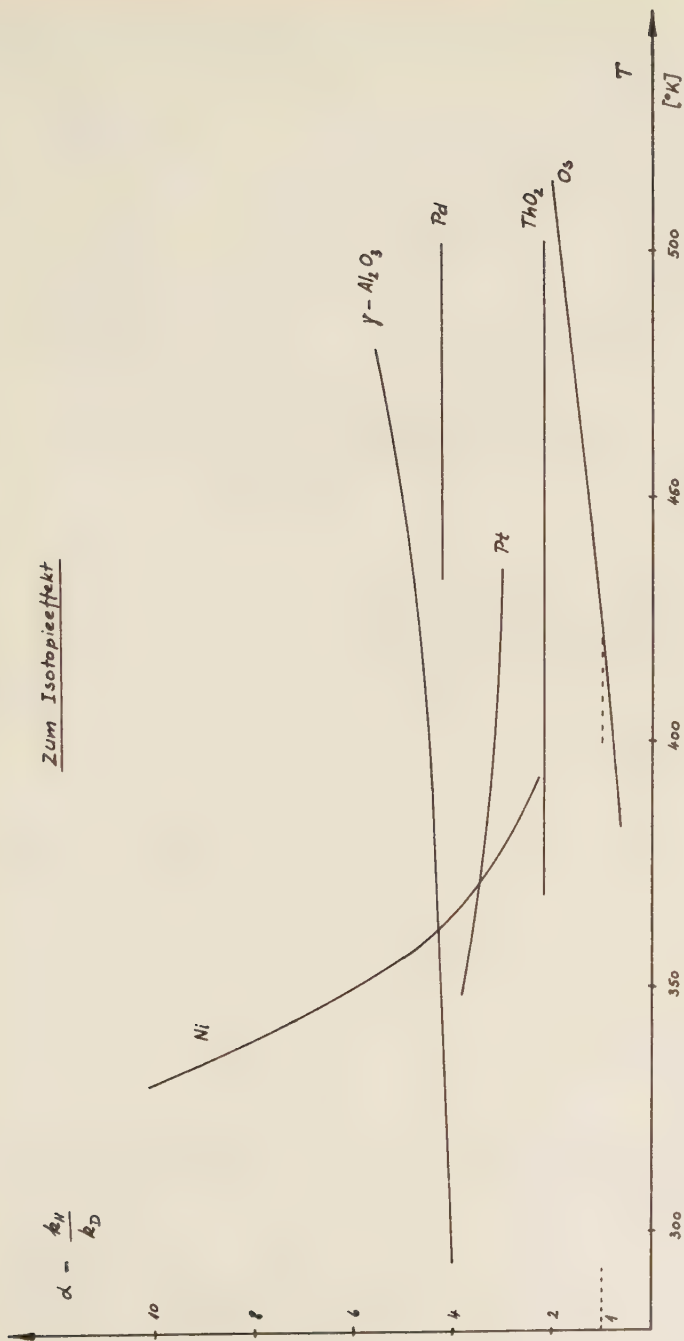


Abb. 13

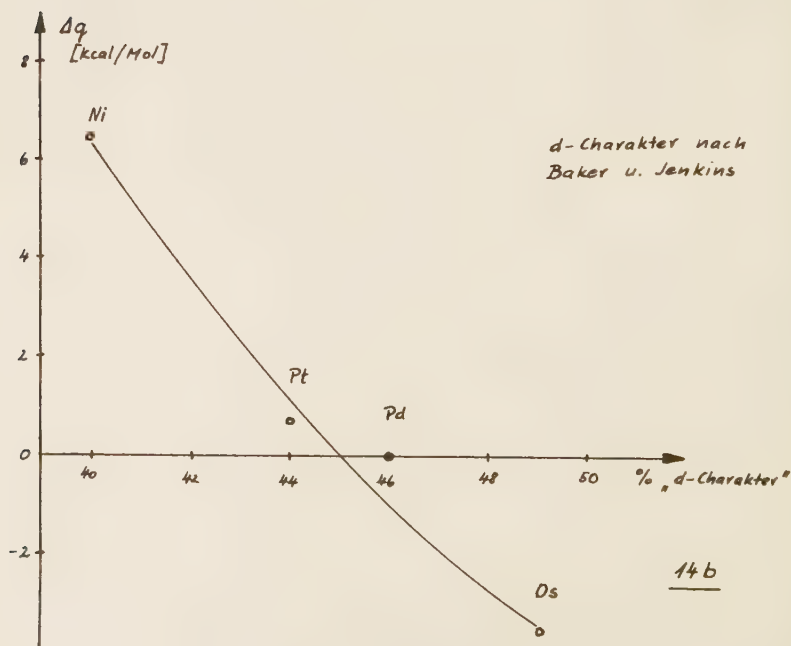
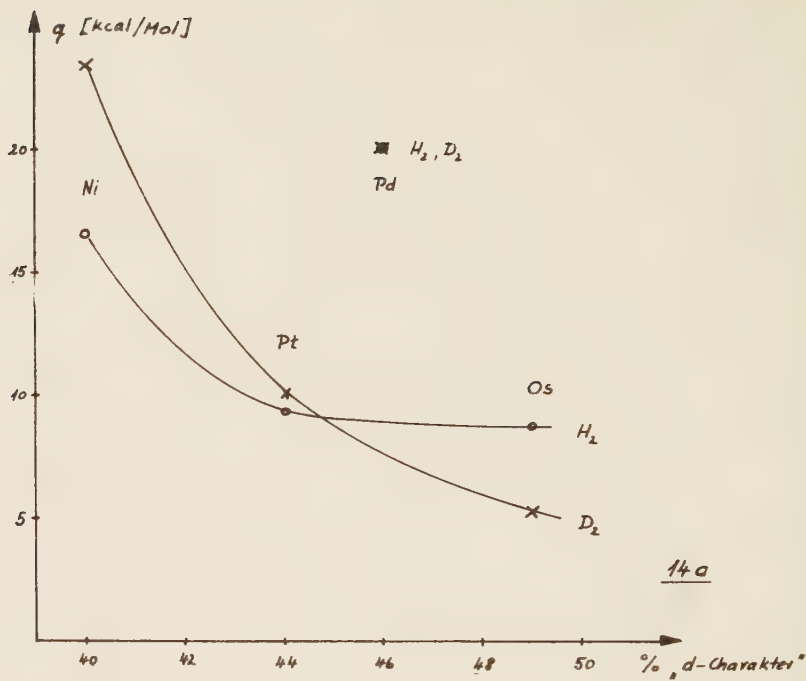


Abb. 14

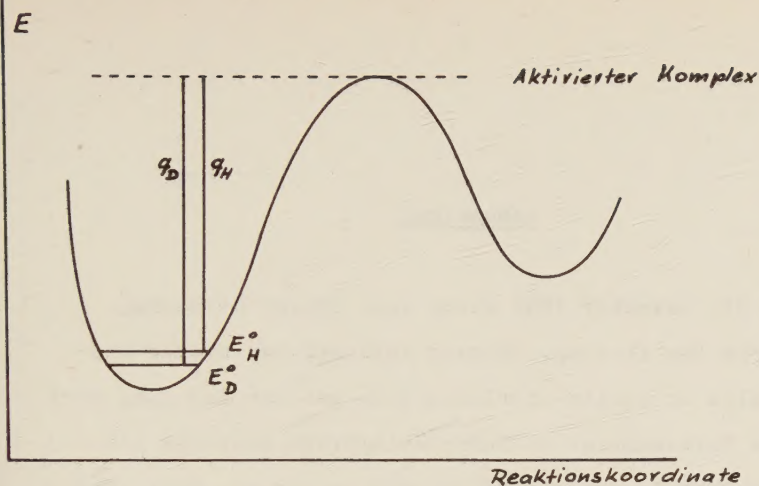


Abb. 15

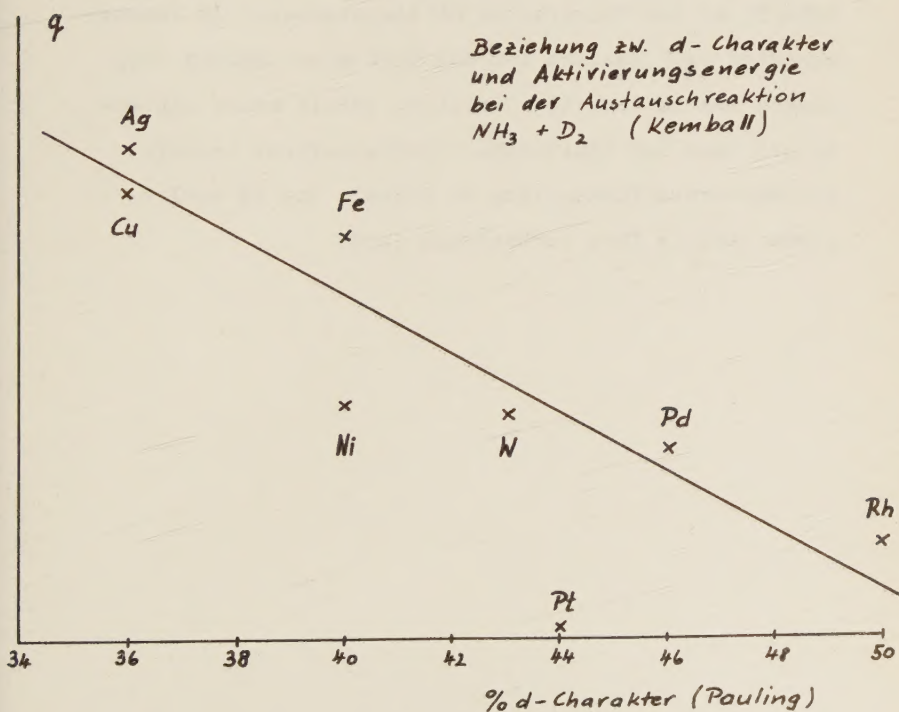


Abb. 16

Lebenslauf

Am 27. November 1934 wurde ich, Jürgen Reisberg, als Sohn des El.-Ing. Gerhard Reisberg und seiner Ehefrau Ella in Berlin-Charlottenburg geboren und ging dort in die Volksschule. In Heidenheim/Brenz besuchte ich die Oberschule und schloß mit dem Abitur ab. Seit 1954 lebe ich in München, wo ich seit dem Wintersemester 1954/55 an der Universität Physik studiere. Im Sommersemester 1957 bestand ich das Vordiplom. Anfang 1959 begann ich im Institut für phys. Chemie meine Diplomarbeit über den kinetischen Isotopieeffekt bei der Parawasserstoffumwandlung am Nickel, die in vorliegender Arbeit ihre Fortsetzung fand.

